



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 197 10 105 A 1

⑯ Int. Cl.⁶:
C 04 B 35/83
C 04 B 35/577

DE 197 10 105 A 1

⑯ Aktenzeichen: 197 10 105.4
⑯ Anmeldetag: 12. 3. 97
⑯ Offenlegungstag: 17. 9. 98

⑯ Anmelder: SGL Technik GmbH, 86405 Meitingen, DE	⑯ Erfinder: Heine, Michael, Dipl.-Chem. Dr., 86695 Allmannshofen, DE; Gruber, Udo, Dipl.-Ing. (FH), 86356 Neusäß, DE
	⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften: DE 41 36 880 A1 DE 39 33 039 A1 DE 33 22 060 A1 US 41 50 998 WO 94 15 888 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Mit Graphitkurzfasern verstärkter Siliciumcarbidkörper
⑯ Es wird ein mit hochfesten Graphitkurzfasern verstärkter Verbundwerkstoffkörper mit einer im wesentlichen aus Siliciumcarbid bestehenden Matrix, der eine Bruchdehnung von 0,25 bis 0,5% aufweist und damit ein quasiduktiles Bruchverhalten hat, bereitgestellt. Die verstärkenden Graphitkurzfasern sind von mindestens zwei Hüllen aus graphitiertem Kohlenstoff, die durch Imprägnieren mit carbonisierbaren Imprägniermitteln und nachfolgendes Carbonisieren erhalten worden sind, umgeben. Die den Graphitfasern nächste Hülle ist rißfrei. Die äußerste Hülle ist zum Teil in Siliciumcarbid umgewandelt. Bei der Herstellung wird von Lang- oder Kurzfaserpregs ausgegangen, die zunächst carbonisiert, dann mindestens einmal einem aus Imprägnieren mit einem carbonisierbaren Imprägniermittel und Nachcarbonisieren bestehenden Vorgang unterzogen werden, danach bis zu einer Temperatur von maximal 2400°C graphitiert und sodann zu einem Trockengut für die Herstellung eines Vorproduktkörpers zerkleinert werden. Dieses Trockengut wird sodann mit einem hochkohlenstoffhaltigen Binder gemischt und die Mischung zu einem grünen Körper verpreßt. Der grüne Formkörper wird sodann carbonisiert und danach mit Flüssigsilicium infiltriert, wobei die Umsetzung der Kohlenstoffmatrix des carbonisierten Vorproduktkörpers in Siliciumcarbid stattfindet.

DE 197 10 105 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen mit Kohlenstofffasern verstärkten, Kohlenstoff und eine Matrix aus Siliciumcarbid und Silicium enthaltenden Verbundwerkstoff mit hoher Bruchdehnung sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffs.

Mit hochtemperaturbeständigen Fasern verstärkte, eine hochtemperaturbeständige keramische Matrix aufweisende Verbundwerkstoffe haben auf einer großen Zahl von Gebieten der fortgeschrittenen Technik zu bemerkenswerten Erfolgen geführt. Sie werden beispielsweise als Auskleidungsmaterial an kritischen Stellen der Außenhaut von wiederverwendbaren Raumflugkörpern, für Düsenauskleidungen von Strahltriebwerken, für Turbinenschaufeln, für hochbelastete Strukturbauenteile im Maschinenbau oder für Reibbeläge verwendet. Von Spezialanwendungen und der Anwendung für Entwicklungs- und Testzwecke abgesehen, hat sich jedoch der Einsatz dieser Werkstoffe bislang nicht in größerem Umfang durchgesetzt. Der Grund dafür liegt in ihrem Versagensverhalten. Beim Vorhandensein von Fehlstellen wie z. B. Kerben in der Oberfläche oder dem Auftreten bzw. dem Vorhandensein von Fehlstellen in der Struktur von aus diesen Verbundwerkstoffen bestehenden Körpern versagen diese bei Belastung unter ungehemmter Rißfortpflanzung katastrophal, da hier nicht wie bei Metallen Spannungsspitzen durch Gleitvorgänge im Kristallgitter abgebaut werden können. Ein solches Versagen tritt beispielsweise bei hochfestem, mit Siliciumcarbidfasern verstärktem Siliciumcarbid, in dem die Fasern perfekt in die Matrix eingebunden sind, ein. Da der Eintritt eines solchen Versagens statistischen Gesetzmäßigkeiten mit einer großen Schwankungsbreite unterliegt, können die Bauteile aus diesen spröden Verbundwerkstoffen den an sie gestellten Anforderungen häufig nicht genügen und dies besonders dann nicht, wenn wirtschaftliche Kriterien mit beachtet werden müssen. Es war deshalb das Ziel der Werkstoffentwicklung, die Sprödigkeit der Verbundwerkstoffe zu senken, d. h. ihren Elastizitätsmodul zu senken und ihre Bruchdehnung zu erhöhen. Ein Werkstoff, der diese Eigenschaftskombination in hinreichendem Maße aufweist, ist mit Kohlenstoff- oder Graphitfasern verstärkter Kohlenstoff (CFC). Dieser Werkstoff wird deshalb z. B. als Reibbelag in Hochleistungsbremsen von Flugzeugen verwendet. Nachteilig an diesem Werkstoff ist jedoch die geringe Oxidationsbeständigkeit des Kohlenstoffs, die einen hohen Verschleiß der Teile aus CFC zur Folge hat, wenn diese nicht unter Schutzgas gehalten werden können. Anwendungen ohne Inertgasschutz liegen bei der Verwendung als Bremsenmaterial oder als thermischer Schutzschild an Hochleistungsflugkörpern vor. Die Aufbringung von der Oxidation hemmenden Schutzüberzügen hat hier zwar Verbesserungen gebracht aber das Problem nicht vollständig lösen können. Ein Zweig der Werkstoffentwicklung verfolgte daraufhin die Herstellung von mit Kohlenstoff- oder Graphitfasern verstärkten Siliciumcarbidkörpern, in denen einerseits die C-Fasern durch die umgebende SiC-Matrix gegen Oxidation geschützt ist und andererseits die C-Faser-Einbindung Defekte aufweist, so daß bei noch guter Verstärkungswirkung der Fasern die Rißausbreitung an den Grenzflächen zu den Fasern durch Energieverzehr gehemmt und ein elastischeres Bruchverhalten erreicht wird. Die Realisierung eines solchen Werkstoffs gilt bis heute als schwierig, da sich Silicium und Kohlenstoff bei höheren Temperaturen sehr leicht zu Siliciumcarbid umsetzen, also die C-Fasern unter Verlust ihrer Verstärkungswirkung mindestens teilweise zu SiC umgewandelt werden und weil sich eine Herstellung aus C-Fasern und Siliciumcarbidpulver z. B. durch Heißpressen nicht als hinreichend erfolgreich erwies. Eine Verbesserung der Situation ergab sich durch eine Beschichtung der Kohlenstofffasern nach dem CVD-Verfahren (CVD = Chemical Vapor Deposition) mit Schutzschichten aus hochschmelzenden Stoffen wie Pyrokohlenstoff, TiC, TiN oder SiC vor dem Imprägnieren mit flüssigem Silicium (E. Fitze et al. Chemie-Ingenieur-Technik 57, Nr. 9, S. 737-746 (1985), hier Seite 738, rechte Spalte). Man bedient sich dieser Schutzwirkung von pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff auch in der DE-Patentschrift 39 33 039 C2, gemäß der Formkörper aus Kohlenstoffkurzfasern oder Kohlenstofffilzen zunächst mit einer ersten Schicht aus pyrolytischem Kohlenstoff überzogen, dann graphitiert und danach mit einer zweiten Schicht aus Pyrokohlenstoff versehen werden, ehe sie einer Silizierungsbehandlung mit Flüssigsilicium unterzogen werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist der Einsatz des vergleichsweise aufwendigen CVD- bzw. CVI-Verfahrens (CVI = Chemical Vapor Infiltration), nach dem, wenn es pro Verfahrens schritt nur einmal angewandt wird, in den Pyrokohlenstoffschichten Mikrorisse hinterbleiben, in die später Silicium eindringen und mindestens auch Teile der C-Fasern in SiC umwandeln kann (siehe zitierte Literatur Fitze et al., S. 740, 2. Spalte) oder, wenn die Beschichtungen mehrlagig ausgeführt werden, die Herstellung der Bauteile sehr aufwendig ist. Nach einem anderen Verfahren (DE 44 38 456 A1) geht man von in spezieller Weise angeordneten Lagen von Bündeln aus Kohlenstoffendlosfasern aus, die mit einer Kunstharzmatrix umgeben werden. Nach dem Carbonisieren dieses, mit Kohlenstofffaserbündeln verstärkten Kunstharzkörpers weist der Körper aufgrund seiner speziellen Herstellungstechnik im wesentlichen translaminare Kanäle auf, die beim Silizieren mit Flüssigsilicium gefüllt werden. Das eingebrachte Silicium setzt sich dann mit der Kohlenstoffmatrix im wesentlichen zu Siliciumcarbid um (siehe auch Mitteilung der DLR PR 10/89 A: WB-BK 4/1). Auch in diesem Falle ist der Aufbau des Grundkörpers aus Langfasergelenen vergleichsweise aufwendig, der Körper weist, je nach Anordnung der C-Faserbündel, insgesamt oder in sich lagenweise anisotrope Eigenschaften auf und wenn eine der gegen Oxidation schützenden Schichten abgebaut ist, liegt immer die darunter befindliche Schicht Kohlenstofffasern ungeschützt frei.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, einen hochtemperaturbeständigen, bis zu Temperaturen von 1700°C im Dauerbetrieb oxidationsbeständigen, weitgehend dichten Verbundwerkstoff, der aus verstärkenden Kohlenstofffasern und einer im wesentlichen aus Siliciumcarbid bestehenden Matrix aufgebaut ist und der eine hohe Bruchdehnung aufweist sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffes zu schaffen.

Die Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Teile der Ansprüche 1 und 5 gelöst. Die von den Ansprüchen 1 und 5 abhängigen Ansprüche geben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung wieder. Der Text der Ansprüche wird hiermit in den beschreibenden Teil der Patentanmeldung eingeführt.

Die den Verbundwerkstoff verstärkenden Fasern sind graphitierte, hochfeste Kohlenstoffkurzfasern, - im folgenden auch Graphitfasern genannt -, die von einer Hülle aus graphitiertem Kohlenstoff umgeben sind. Diese Hülle ist durch Verkoken und nachfolgendes Graphitieren einer die Graphitfasern umgebenden Hülle aus einem Kunstharz erhalten worden. Diese Hülle aus graphitiertem Kohlenstoff ist vorteilhafterweise mindestens zweilagig ausgebildet. Man erhält die sen mehrschaligen Aufbau, indem ein carbonisierter Körper, in dem die C-Fasern mit nur einer Kohlenstoffhülle umge-

ben sind, im Verlauf des Herstellungsganges mindestens noch einmal mit einem Kunstharz imprägniert und dann nachgebrannt, d. h. carbonisiert wird, ehe er zum Schluß graphitiert wird. Bei dieser Nachbehandlung werden auch die in der ersten, innersten Hülle beim Carbonisieren entstandenen kleinen Risse und Poren, durch die beim späteren Silizieren Silicium bis zu den Graphitfasern vordringen könnte, geschlossen.

Die mit einer Hülle aus graphitiertem Kohlenstoff umgebenen Graphitfasern sind in dem Verbundwerkstoff in eine Matrix eingebettet, die zum überwiegenden Teil aus Siliciumcarbid besteht und die außerdem noch bis zu 20 Gewichtsprozent freies Silicium und geringste Mengen nicht umgesetzten Kohlenstoffs enthält und sie sind mit dieser Matrix fest verbunden. Vorteilhafterweise liegt der Siliciumgehalt der Matrix unter 15 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt unter 5 Gew.-%. Dieser Aufbau aus verstärkenden, mit einer graphitierten Hülle versehenen Graphitkurzfasern in einer im wesentlichen aus SiC bestehenden Matrix wird durch Silizieren eines mit Graphitfasern verstärkten Kohlenstoffkörpers erhalten. Die verstärkende Komponente dieses Vorproduktkörpers sind die vorbeschriebenen, die Hüllen aufwiesenden hochfesten Graphitkurzfasern. Sie sind in dem Vorproduktkörper in eine Matrix aus einem aus Kunstharz-Festpech-Gemisch hergestellten Kohlenstoff, der entweder nicht graphitiert oder der graphitiert sein kann, eingebunden. Bei dem Silizierungsvorgang wird im wesentlichen nur die Kohlenstoff- oder Graphitmatrix des Vorproduktkörpers zu SiC umgesetzt, während die durch ihre Hülle geschützten Graphitfasern nicht angegriffen werden. Es läßt sich jedoch nicht vermeiden, daß beim Silizieren auch der Matrix benachbarte Grenzbereiche der die Graphitfasern umgebenden, mindestens zweischichtigen Hülle zum Teil zu SiC umgesetzt werden. Außerdem enthält der Verbundkörper noch geringe Mengen nicht zu Siliciumcarbid umgesetzten Kohlenstoffs der ursprünglichen Matrix.

Ein so aufgebauter, aus mit Graphitkurzfasern verstärktem Siliciumcarbid bestehender Körper hat eine Bruchdehnung im Bereich von 0,25 bis 0,5% und ein fluidzugängliches Porenvolumen von nicht mehr als 5% und bevorzugt von nicht mehr als 1%.

Er verfügt darüber hinaus über weitere vorteilhafte Eigenschaften wie hohe Biegefestigkeit, gute Wärme- und mittlere elektrische Leitfähigkeit, Temperaturwechselbeständigkeit, Abrasionsbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber Oxidation bis zu Temperaturen von ca. 1700°C. Er ist infolgedessen besonders für solche Anwendungen geeignet, in denen die Werkstoffe bei hohen Temperaturen in oxidierender Atmosphäre dynamischen Belastungen standhalten müssen. Sie können deshalb beispielsweise als Teile von Gasturbinen wie Turbinenräder, als Komponenten von Brennern und Düsen, als Heißgasrohre, als Meßsonden oder als Hüllohröre für Sonden und auch als Reibstoffe für hohe Belastungen, wie Beläge für Bremsen von Hochgeschwindigkeitsfahrzeugen verwendet werden.

Körper aus dem Verbundwerkstoff gemäß der Erfindung werden durch einen mehrstufigen Prozeß hergestellt, der sich einer Reihe von bekannten Grundoperationen der Verfahrenstechnik auf dem Gebiet der Kohlenstofftechnologie bedient, die aber in ganz bestimmter Reihenfolge und unter Anwendung bestimmter Verfahrensbedingungen und unter Verwendung ganz bestimmter Stoffe durchgeführt werden.

Ausgangsstoff für die Herstellung sind hochfeste Graphitfasern mit einer Zugfestigkeit von mindestens 3000 MPa, die entweder in Form von Endlosfasern, in "Rovings" genannten Faserbündeln, als Gewebe oder sonst textil verarbeiteten Fasergebildnissen oder als Kurzfasern vorliegen können. Die Oberflächen aller dieser Formen von Graphitfasern werden sodann nach einem der bekannten Verfahren mit einem Kunstharz vollständig überzogen. Im Fall von Kurzfasern verwendet man dazu Mischer oder Kalander, in denen flächig verteilte Kurzfasern oder Kurzfaservliese mit einer ausreichenden Menge Harz belegt und das überschüssige Harz durch Verwalzen abgepreßt wird. Die Verarbeitung von Kurzfasern ist jedoch häufig schwierig, weil dabei keine gut reproduzierbaren Ergebnisse erreicht werden. Deshalb verwendet man bevorzugt Faserrovings oder aus Rovings hergestellte Gewebe. Besonders bevorzugt werden Rovinggewebe verwendet, die aus 3000 Filamente enthaltenden Rovings hergestellt worden sind. Die Oberflächen der Filamente dieser Gewebe werden nach einer der üblichen Prepregtechniken mit einem Kunstharz überzogen. Es ist auch möglich, Abfälle aus der Prepregherstellung oder -verarbeitung direkt zu verwenden. Für den Verfahrensschritt des Überziehens der C-Fasern mit einem Kunstharz können alle Kunstharze verwendet werden. Es werden jedoch solche Kunstharze bevorzugt, die eine gute Koksausbeute beim Carbonisieren ergeben wie beispielsweise Furanharze, Polyimide oder Polyarylather wie z. B. Polyphenylene. Besonders bevorzugt sind jedoch Phenolharze und unter diesen Harze des Resoltyps.

Die mit Kunstharz imprägnierten oder überzogenen Fasern oder Fasergebilde werden sodann in eine Preßform gegeben, zum Entfernen von Luft oder Gasen zusammengepreßt und es wird das Harz unter Aufrechterhalten des Preßdruckes ausgehärtet. Die Wahl der Bedingungen für das Härteln richtet sich nach den Erfordernissen des eingesetzten Harzes. Wenn warmhärtende Harze verwendet werden, muß eine temperierbare Preßform angewendet werden. Bei Verwendung von Prepregs ist es empfehlenswert, beim Zusammenpressen und Aushärten Trennfolien oder Trennblätter aus Papier zwischen die einzelnen Lagen zu legen. Wenn in Mischern wie z. B. Z-Arm-Knetern hergestellte Kurzfasermischungen verpreßt und gehärtet werden, sollte die Preßform ebenfalls lagenweise unter Zwischenlegen von solchen verkohbaren Trennmitteln gefüllt werden.

Die zusammengepreßten und ausgehärteten Körper werden sodann einem der bekannten Brenn- oder Carbonisierungsprozesse unterzogen, der stets unter Ausschuß oxidierend wirkender Substanzen, d. h. entweder unter Schutzgas oder unter Umhüllen des zu brennenden Gutes mit einem als Getter wirkenden, die oxidierend wirkenden Medien, speziell Sauerstoff bindenden Stoff durchgeführt wird. Um eine gute Koksausbeute zu erreichen, wird dieser Verfahrensschritt mit einem vergleichsweise geringen Temperaturgradienten in der Aufheizphase im Bereich von 300 bis 600°C von maximal 4°C pro Stunde ausgeführt oder es wird unter Druck verkocht. Die Endtemperatur bei diesem Verfahrensschritt soll 1250°C nicht überschreiten. Die bevorzugte Endtemperatur beträgt 850 bis 950°C.

Der gebrannte, d. h. verkochte oder carbonisierte Körper wird nun noch mindestens einmal mit einem carbonisierbaren Mittel imprägniert und einem Brennprozeß oder sogenannten Nachbrennprozeß unterzogen. Für das Imprägnieren wird vorteilhafterweise die sogenannte Vakuum-Druck-Methode angewandt. Es können aber auch andere bekannte Verfahren verwendet werden. Als Imprägniermittel können alle für ein Imprägnieren von Teilen aus Kohlenstoff bekannten Stoffe mit einer Koksausbeute von mehr als 30 Gewichtsprozent wie beispielsweise Phenolharze des Novolak oder Resoltyps, Furanharze oder Imprägnierpeche Verwendung finden. Das Nachbrennen erfolgt wieder unter Ausschuß oxidierend wirkender Substanzen. Es kann in diesem Falle jedoch vergleichsweise schnell, d. h., z. B. mit einer Aufheizung auf die

5

10

15

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 197 10 105 A 1

Endtemperatur, die innerhalb der gleichen Bereiche wie im vorbeschriebenen Carbonisierungsschritt liegt, von 8 bis 10 Stunden gearbeitet werden. Bei diesem Verfahrensschritt soll eine oder es sollen mehrere zusätzliche Kohlenstoffhüllen auf die bereits vorhandene Hülle aufgebracht werden und es sollen nach dem ersten Carbonisierungsschritt in der ersten Hülle noch vorhandene Risse und Poren geschlossen werden. Je nach beabsichtigter Schutzwirkung für die Fasern kann dieser Imprägnier- und Nachbrennvorgang auch mehrmals, beispielsweise 3 mal erfolgen.

Der ein- oder mehrmals nachimprägnierte und nachgebrannte Körper wird nun graphitiert. Für diesen Schritt können alle bekannten Graphitierungsverfahren angewandt werden. Das Graphitieren soll im Temperaturbereich von 1800 bis 2400°C, vorzugsweise im Temperaturbereich von 1800 bis 2200°C durchgeführt werden. Bei Anwendung höherer Temperaturen sinkt die Festigkeit der Fasern ab, so daß ihre verstärkende Wirkung im Verbundwerkstoff nicht mehr voll zum Tragen kommt.

Nach dem Graphitieren wird der Körper, der sich, besonders bei Vorhandensein der Trennmittellagen, die nun mehr carbonisiert und graphitiert sind, leicht zu gut hantierbaren Teilen spalten läßt, zerkleinert. Das Zerkleinern geschieht mit Hilfe von solchen Mahleinrichtungen, die eine möglichst geringe Zerkleinerung der Fasern bewirken. Es werden deshalb bevorzugt Schneidmühlen mit einem großen Sieböffnungen aufweisenden Siebeinsatz eingesetzt. Ungeeignet sind nach dem Prall- oder Schlagprinzip arbeitende Mühlen, da in ihnen die Fasern in so kleine Bruchstücke zerlegt werden, daß im fertigen Verbundkörper keine ausreichende Verstärkungswirkung mehr resultiert. Wenn der Anteil an Graphitfasern mit einer Länge von 1 mm im gesamten Mahlgut 18 Gewichtsprozent oder mehr beträgt, kann noch eine ausreichende Verstärkungswirkung im Endprodukt erreicht werden.

Mit der Zerkleinerung des graphitisierten Körpers sind die Verfahrensschritte zur Herstellung der Trockengutkomponente für die Herstellung des für das Silizieren vorgesehenen CFC-Vorproduktkörpers abgeschlossen (CFC = mit Kohlenstofffasern verstärkter Kohlenstoff, graphitische Formen des Kohlenstoffs jeweils eingeschlossen).

Zur Herstellung dieses CFC-Vorproduktkörpers wird das beim Zerkleinern erhaltene Mahlgut zunächst mit einem carbonisierbaren Binder gemischt. Hierzu können alle in der Kohlenstofftechnik gebräuchlichen Mischer verwendet werden. Vorzugsweise kommen aber langsam laufende Mischer zum Einsatz, in denen die Beschädigung oder Zerkleinerung der mit den Kohlenstoffhüllen ausgerüsteten C-Faserfragmente möglichst gering ist. Als Binder können alle kohlenstoffhaltigen Bindemittel aus der Gruppe Kunsthärze, Peche und, bevorzugt, Gemische aus Kunsthärzen und Pechen verwendet werden. Bevorzugte Binder aus der Gruppe der Kunsthärze sind Phenolharze und Furanharze. Es können auch Kunsthärze mit gegenüber den vorgenannten Harzen höheren Koksausbeuten wie beispielsweise Polyarylharze eingesetzt werden, wenn die Kostensituation dies erlaubt. Aus der Gruppe der Peche werden bevorzugt solche mit Erweichungspunkten nach DIN 52025 von über 90°C eingesetzt. Besonders bevorzugt sind jedoch Mischungen aus Kunsthärz und pulverförmigem Festpech. Hierfür geeignete Peche haben einen Erweichungspunkt nach DIN 52025, der im Bereich von 130 bis 260°C liegt. Geeignet sind auch Mesophasenpeche, wenn dies die Kostensituation zuläßt. Die Peche haben eine Korngröße im Bereich von 1 bis 60 µm. Von den Kunsthärzen sind die im vorstehenden für diesen Verfahrens schritt genannten Harze geeignet, wobei von diesen Phenolharze vom Resoltyp und Furanharze bevorzugt werden. Das Mischungsverhältnis beim Herstellen einer Harz-Pech-Mischung kann in weiten Grenzen variieren. Bei sehr geringen Anteilen an Festpech kommt die die Koksausbeute erhöhende Wirkung des Pechs nicht in hinreichendem Maße zur Wirkung. Wenn die Gehalte an Festpech zu hoch werden, treten Schwierigkeiten in der Verarbeitung auf. Eine Mischung von 3 bis 5 Gewichtsteilen Kunsthärz mit einem Gewicht steil Festpech hat sich als günstig erwiesen. Zur Herstellung einer formbaren Masse aus dem faserhaltigen Trockengut und dem Binder werden 1 bis 2 Gewicht steile Trockengut mit 1 Gewichtsteil Binder gemischt. Bei Verwendung von reinen Pechbindern müssen die Mischer temperierbar sein, beim Einsatz von Kunsthärzen oder Kunsthärz-Pech-Mischungen muß bei Raumtemperatur gemischt werden.

Nach der Beendigung des Mischvorgangs, der maximal 30 Minuten beansprucht, wird die Mischung in die Form einer Gesenk- oder in den Preßbehälter einer isostatischen Presse gefüllt, verdichtet und im Falle von kunsthärzhaltigen Bindern gehärtet. Bei reinen Pechbindern muß die Preßform nach dem Pressen unter Halten des Druckes solange gekühlt werden, bis der Binder erstarrt. Der auf die Masse einwirkende Preßdruck beträgt bei allen hier in Frage kommenden Mischungen mindestens 10 und höchstens 30 bar. Die zum Aushärteten des jeweiligen kunsthärzhaltigen Binders angewandte Temperatur richtet sich nach dem verwendeten Kunsthärz und ist den Verarbeitungshinweisen der Hersteller zu entnehmen oder durch einfache Versuche feststellbar. Die für die Härtung aufzuwendende Zeit, während der auch der Preßdruck aufrechterhalten werden muß, hängt von der Größe des herzustellenden Formkörpers und vom verwendeten Kunsthärz ab. Bei üblichen Binderharzen dauert der Härtungsvorgang 30 Minuten bis 5 Stunden.

Nach dem Erhärten wird der Formkörper der Preßform entnommen und carbonisiert. Die Endtemperatur soll bei diesem Verfahrensschritt 1250°C nicht überschreiten. Die bevorzugt angewandte Endtemperatur liegt aus wirtschaftlichen Gründen im Bereich von 850 bis 950°C. Wie bei allen Carbonisierungs- oder Brennschritten dieses Herstellungsverfahrens muß auch hier so gearbeitet werden, daß der Zutritt von oxidierend wirkenden Substanzen zu den Formkörpern, die gebrannt werden sollen, ausgeschlossen ist. Der Brennprozeß muß in diesem Falle so ausgeführt werden, daß eine hohe Koksausbeute aus dem Binder oder dem Bindersystem resultiert. Dies gelingt durch Anwendung eines Druckverkrautungsverfahrens oder dadurch, daß der Temperaturgradient in der Aufheizphase im Bereich von 300 bis 600°C niedrig, bevorzugt unter 4°C pro Stunde, gehalten wird.

Für die Optimierung der Bruchdehnung des Endprodukts dieses Herstellungsverfahrens kann es vorteilhaft sein, diesem Carbonisierungsprozeß noch einen Graphitierungsschritt nachzuschalten. Die Durchführung einer solchen Maßnahme ist jedoch nicht zwingend und kann aus wirtschaftlichen Gründen auch unterbleiben. Dieser Schritt kann nach allen, dem Fachmann hierfür bekannten Verfahren durchgeführt werden. Es muß aber auch hier darauf geachtet werden, daß die Endtemperatur beim Graphitieren 2400°C nicht überschreitet. Vorzugsweise wird bei Temperaturen von 1800 bis 2200°C gearbeitet.

Als letzter Schritt in der Kette der Teilprozesse der Erfindung folgt das Silizieren der graphitisierten CFC-Vorproduktkörper. Hierzu wird das im Stand der Technik bekannte Silizieren mit Flüssigsilicium angewandt (siehe z. B. E. Fitzer et al. Chemie-Ingenieur-Technik S7, Nr. 9, Seiten 737-746 (1985). Bei diesem Verfahren befindet sich der zu silizierende Körper, der ein den ganzen Körper durchsetzendes, offenes Poresystem besitzen muß, in einem Behälter, auf dessen Bo-

den geschmolzenes Silicium ist. Das Silicium dringt infolge seiner ausgezeichneten Benetzbarkeit gegenüber Kohlenstoff durch Kapillarkräfte in alle Poren und Risse des CFC-Körpers ein und reagiert dort mit dem Kohlenstoff der Matrix zu Siliciumcarbid. Bei genügend hohen Temperaturen, die im Bereich von ca. 2200°C liegen und ausreichend langen Einwirkungszeiten können, was hier vermieden werden muß, die Kohlenstoffkörper bei Vorhandensein genügender Mengen Siliciums auch vollständig in SiC umgewandelt werden. Es muß auch beachtet werden, daß graphitische, sehr gut geordnete Kohlenstoffformen langsamer zu SiC umgesetzt werden als solche, die kristallographisch gesehen weniger gut geordnet sind wie beispielsweise nur gebrannter, nicht graphitierter Kohlenstoff. Bei der Durchführung dieses Verfahrensschrittes müssen deshalb die Verfahrensbedingungen so gewählt werden, daß einerseits im wesentlichen nur die Kohlenstoffmatrix in Siliciumcarbid umgewandelt und daß andererseits der Anteil der mit graphitiertem Kohlenstoff umhüllten Graphitkurzfasern im wesentlichen nicht umgesetzt wird, damit die Graphitfasern zum einen verstärkend wirken können, zum zweiten die Risse, die unter Belastung in dem Verbundwerkstoffkörper eventuell entstehen und sich in der spröden Matrix fortpflanzen, bei ihrem Auftreffen auf die nicht perfekt strukturierten Übergangszonen von der Matrix über die Kohlenstoffhüllen zu den Fasern ihre Fortpflanzungsenergie abgeben können, so daß die Rißfortpflanzung zum Stillstand kommt und zum dritten Dehnungen und Kriechprozesse in und an den Hüllen aus graphitiertem Kunstharzkohlenstoff, die die Graphitfasern umgeben und die den Übergang zwischen den Graphitfasern und der Siliciumcarbidmatrix bilden, stattfinden können. Das Silizieren kann im Temperaturbereich von 1450 bis 2200°C durchgeführt werden. Bevorzugt wird jedoch im Temperaturbereich von 1650 bis 1750°C unter Vakuum gearbeitet, wobei vorzugsweise das zum Silizieren verwendete Gefäß bzw. der zum Silizieren verwendete Ofen vor Beginn des Prozesses mit einem Inertgas, beispielsweise mit Argon gespült wird, um Reste reaktiver Gase zu entfernen. Das Aufheizen des Reaktors auf Reaktionstemperatur kann den technischen Gegebenheiten der Silizierungsanlage gemäß schnell geschehen. Nach Erreichen der Silizierungstemperatur beträgt die Zeit, die für das Infiltrieren und Reagieren zu SiC benötigt wird, 10 Minuten bis 1 Stunde. Bevorzugt wird mit einer Imprägnier- und Reaktionszeit von 0,5 Stunden gearbeitet. Die angegebenen Imprägnier- und Reaktionszeiten erlauben eine wirtschaftliche Verfahrensweise. Wo dies die Umstände erfordern, kann auch mit längeren Zeiten gearbeitet werden. Es ist auch ein Silizieren ohne Anwendung von Vakuum möglich. In diesem Falle muß bei Temperaturen von 2100 bis 2200°C aber ebenfalls unter Schutzgas siliziert werden. Die Summe von Infiltrier- und Reaktionszeit liegt auch hier zwischen 10 Minuten und einer Stunde, bevorzugt bei 0,25 Stunden. Bei diesen höheren Temperaturen muß jedoch größeres Augenmerk auf die Einhaltung der einmal durch Vorversuche ermittelten Reaktionsbedingungen gelegt werden, da hier die Umsetzung von Silicium mit dem Kohlenstoff zu SiC wesentlich schneller abläuft. Bei allen Silizierungen bedient man sich vorteilhafterweise der sogenannten Dachtechnik. Hierbei liegen die Körper, die siliziert werden sollen, auf porösen, bezogen auf das Silicium sehr saugfähigen Kohlenstoffkörpern, deren unterer Teil im flüssigen Silicium steht. Das Silicium steigt dann durch diese Dachkörper in die zu silizierenden Körper, ohne daß letztere direkte Verbindung mit dem Siliciumbad haben. Diese Verfahrensweise erspart aufwendige Putzarbeiten nach dem Silizieren.

Im folgenden wird die Erfahrung anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert:
 Das Ausführungsbeispiel zeigt die Herstellung eines erfundungsgemäßen Verbundwerkstoffkörpers aus einem Prepreg. Zur Herstellung des Prepregs wurde ein aus 3K-Graphitfaser-Rovings (Rovings aus 3000 Einzelfilamenten) bestehendes Gewebe in Körperbindung mit einem Flächengewicht von 240 g/m² verwendet. Dieses Gewebe wurde auf einer üblichen Anordnung zur Herstellung von Prepregs mit einem wässrigen Phenolharzsystem des Resoltyps (14 Gewichtsprozent Wasser, Bestimmung des Wassergehalts nach Karl Fischer, ISO 760) imprägniert und es wurde das überschüssige Phenolharz auf Walzen abgepreßt. Die so erhaltenen Prepreglagen wurden sodann in eine Preßform eingebracht, wobei zwischen die einzelnen Prepreglagen Trennpapiere gelegt wurden. Nach dem Füllen der Preßform wurde der Stapel aus Prepreglagen mit einem Druck von 5 N/mm² 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 140°C gehärtet. Es ist auch möglich, die Prepregs nur unter Dazwischenlegen von Trennpapieren oder Trennfolien übereinanderzustapeln, d. h. nicht unter Druck auszuhärten und diese Stapel direkt einem Brenn- oder Carbonisierungsprozeß mit einer moderaten Temperatursteigerungsrate zuzuführen. Diese verkürzte Verfahrensweise wird angewandt, wenn nicht höchste Qualitätsanforderungen an das Endprodukt gestellt werden. Nach dem Ausbau aus der Preßform wurden die verdichteten und ausgehärteten Stapel von Prepregs in einem Schutzgasofen in einer Reinstickstoffatmosphäre mit einer Aufheizzeit von 144 Stunden bis zu einer Endtemperatur von 900°C carbonisiert. Dabei betrug der Temperaturgradient beim Aufheizen im Bereich von 300 bis 600°C an keiner Stelle des Temperaturverlaufs in diesem Bereich mehr als 4°C pro Stunde. Nach dem Abkühlen auf Ausbautemperatur, das möglichst schnell aber unter Schutzgas durchgeführt wurde, wurde der carbonisierte Körper mit einem Phenolharz des Novolak-Typs (Bakelite IT 491) imprägniert und danach in einem Schutzgasofen innerhalb von 8 Stunden auf eine Temperatur von 950°C erhitzt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, was ca. 16 Stunden dauerte. Auf diesen ersten Imprägnier- und Nachbrennschritt folgte ein zweiter. Bei diesem wurde der Körper jedoch mit einem Imprägnierpech auf Steinkohlenteerbasis mit einem Erweichungspunkt nach DIN 52025 von 60°C, wie es in der Graphitelektrodenproduktion verwendet wird, imprägniert. Auf diesen Imprägnierungsvorgang folgte wiederum ein Nachbrennen, das unter den gleichen Bedingungen stattfand wie beim ersten Nachbrennvorgang (8 h Aufheizen auf 950°C, Abkühlen ca. 16 h). Für Endprodukte mit besonders guten Eigenschaften kann nach diesem Verfahrens schritt unter Verwendung entweder eines Kunstharzes oder eines Imprägnierpeches noch ein dritter Imprägnier- und Nachbrennprozeß durchgeführt werden. Die so erhaltenen, nachverdichteten Kohlenstoffkörper wurden sodann durch Aufheizen unter Schutzgas auf eine Temperatur von 2200°C und 20 minütliches Halten bei dieser Temperatur graphitiert. Nach dem Ausbau aus dem Graphitierungsofen wurden die Körper in dünne Lagen getrennt, was durch die beim Aufeinander stapeln der Prepregs eingelegten Trennpapiere sehr erleichtert wurde und es wurden die erhaltenen Lagen und Bruchstücke gemahlen. Dazu wurde eine Schneidmühle, Typ Rotoplex der Firma Hosokawa Alpine AG/Augsburg mit einem Siebeinsatz, dessen Öffnungen eine lichte Weite von 5 mm hatten, verwendet. Im gemahlenen Gut betrug der Partikelanteil zwischen 0,25 mm und 2 mm 48% und derjenige über 2,0 mm 1%. Sodann wurde das gemahlene Material ohne weiteres Klassieren in einem Z-Arm-Kneter bei Raumtemperatur mit einem Binder zu einer formbaren Masse vermischt. Als Binder wurde eine Mischung aus einem Phenolharz des Resoltyps mit einem fein gemahlenen Steinkohlenteerpech (Körnung kleiner/gleich 20 µm), das einen Erweichungspunkt (DIN 52025) von 230°C und eine Koksausbeute (nach DIN

DE 197 10 105 A 1

51905) von 82% hatte, verwendet. Das Mischgut war wie folgt zusammengesetzt: 150 g Phenolharz, 45 g Steinkohlen-teepech und 275 g gemahlenes Trockengut. Zum Mischen wurde die Harzkomponente im Mischer vorgelegt, dann wurde das Pech eingemischt und nach dem dann erfolgten Zugeben des Mahlguts wurde 15 Minuten lang gemischt.

Nach Beendigung des Mischens wurde die Mischung in die heizbare Form einer Gesenk presse gefüllt, in dieser unter einem spezifischen Preßdruck von 15 bar auf eine Härtungstemperatur von 150°C erwärmt und unter diesen Bedingungen 2 Stunden lang ausgehärtet. Nach dem Entformen wurde der gehärtete Körper carbonisiert, wobei die gleichen Bedingungen wie beim vorbeschriebenen Carbonisieren der Prepregs angewandt wurden (Aufheizen unter Schutzgas auf 900°C innerhalb von 144 Stunden, wobei der Temperaturgradient im Bereich von 300 bis 600°C 4°C pro Stunde nicht überschreiten soll; Abkühlen unter Schutzgas). Die gebrannten oder carbonisierten Körper wurden sodann in einen Schutzgasofen überführt und dort unter Argon als Schutzgas durch Aufheizen bis auf eine Temperatur von 2200°C und 15 minütliches Halten bei dieser Temperatur graphitiert. Während des gesamten Verfahrensganges änderten die Formkörper vom grünen über den gebrannten bis zum graphitierten Zustand wie aus der folgenden Aufstellung zu ersehen ist, ihre Außenmaße (Länge×Breite×Dicke in mm) praktisch nicht. Zusätzlich ist die Änderung der Rohdichte in Relation zum Verfahrensgang wiedergegeben:

15 Formkörper "grün", d. h. nicht carbonisiert aber ausgehärtet:
160×160×13,8 mm; Rohdichte 1,20 g/cm³,
Formkörper carbonisiert aber nicht nachimprägniert und nachgebrannt:
160×160×13,8 mm; Rohdichte 1,03 g/cm³,
Formkörper graphitiert:

20 160×160×13,7 mm; Rohdichte 1,03 g/cm³.

Da sich die Außenmaße des Formkörpers auch beim nachfolgenden Silizieren praktisch nicht weiter ändern, ist durch die vorliegende Verfahrensweise die Möglichkeit einer Fertigung von Formkörpern mit vorgegebenen Maßen gegeben ohne daß wesentliche Nachbearbeitungsschritte durchgeführt werden müssen. Der graphitierte Formkörper wurde danach in einem induktiv heizbaren Vakuumsilizierungsofen überführt. Am Boden dieses Ofens befand sich eine Wanne mit Silicium, in der sich drei säulenförmige Unterstützungen aus stark porösem CFC-Material befanden, auf die der zu silizierende Körper gelegt wurde. Diese Säulen wirkten beim nachfolgenden Silizieren als Dochte zum Übertragen des Siliciums von der Siliciumschmelze auf den Körper. Zum Silizieren wurde der Ofen auf einen Innendruck von 3 mbar oder weniger ausgepumpt und innerhalb von 2 Stunden auf eine Temperatur von 1750°C erhitzt. Nach dem Erreichen der Endtemperatur wurde die Temperatur noch 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 1750°C gehalten und dann möglichst schnell abgekühlt. Das Abkühlen wurde durch mehrmaliges Spülen mit einem Schutzgas beschleunigt. Der nach diesem Verfahrensgang hergestellte Verbundwerkstoff hatte folgende Eigenschaften (Messungen der Festigkeitsdaten nach 3-Punkt-Prüfverfahren an Proben mit den Abmessungen 100×10×6 mm):

Biegefestigkeit : 57,3 MPa
35 Bruchdehnung : 0,28%
Elastizitätsmodul: 42600 MPa
Rohdichte ¹⁾ : 2,27 g/cm³.
¹⁾ Bestimmung nach DIN 51918.

40 Die nach dem vorbeschriebenen Verfahren hergestellten Körper zeigen beim Biegebruchversuch kein Sprödbruchverhalten. Sie brechen wie ein quasiduktiles Material. Durch die Erfindung werden wirkungsvoll durch hochfeste Graphit-kurzfasern verstärkte, oxidationsgeschützte, bei hohen Temperaturen dynamisch stark belastbare Verbundwerkstoffe mit einer überwiegend aus Siliciumcarbid bestehenden Matrix bereitgestellt. Das angegebene Herstellungsverfahren gestattet trotz der Zahl der durchzuführenden Prozeßschritte eine preiswerte Herstellung erfundungsgemäßer Verbundwerkstoffkörper, da bei seiner Durchführung einerseits bekannte Verfahrensschritte der Kohlenstofftechnik angewandt werden und andererseits die direkte Herstellung maßgetreuer Körper ermöglicht wird.

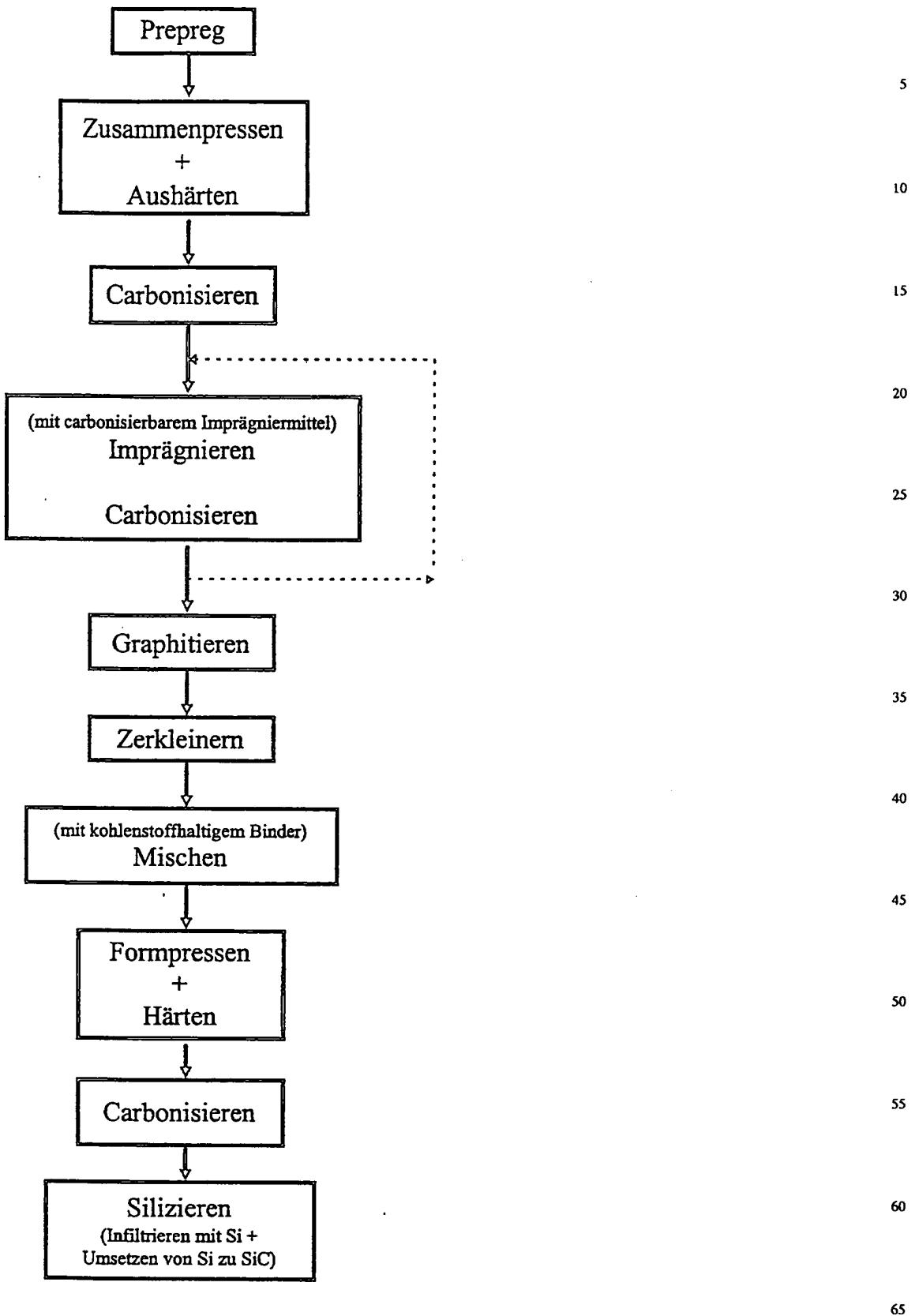
Zur weiteren Erläuterung wird der Verfahrensgang für die Herstellung erfundungsgemäßer Körper in Form eines Flußdiagramms dargestellt:

50

55

60

65



Patentansprüche

1. Mit Kohlenstofffasern verstärkter, Kohlenstoff und eine Matrix aus Siliciumcarbid und Silicium enthaltender Verbundwerkstoff mit hoher Bruchdehnung, gekennzeichnet durch
 - a) homogen über den Verbundwerkstoff verteilte, verstärkende Graphitkurzfasern einer Länge von 0,1 bis 5 mm,
die mit einer Hülle aus teilweise in Siliciumcarbid umgewandelten graphitiertem Kohlenstoff, der durch Verkoken und nachfolgendes Graphitieren von Kunstarzen entstanden ist, verbunden ist,
 - b) eine im wesentlichen aus Siliciumcarbid bestehende, bis 20 Gewichtsprozent elementares Silicium enthaltende Matrix,
die durch Reaktion einer in dem Vorprodukt für den Verbundwerkstoff vorhandenen, durch Verkoken eines kohlenstoffhaltigen Binders entstandenen Kohlenstoffmatrix mit Flüssigsilicium entstanden ist,
 - c) eine Bruchdehnung von 0,25 bis 0,5% und durch
 - d) ein offenes Porenvolumen von maximal 5%.
2. Verbundwerkstoff gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verstärkenden Graphitkurzfasern umgebende Hülle aus graphitiertem Kohlenstoff frei von offenen Rissen oder Poren ist.
3. Verbundwerkstoff gemäß Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er ein offenes Porenvolumen von kleiner gleich 1% hat.
4. Verbundwerkstoff gemäß Patentanspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die im wesentlichen aus Siliciumcarbid bestehende Matrix nicht mehr als 15 Gewichtsprozent elementares Silicium enthält.
5. Verfahren zur Herstellung eines mit Kohlenstofffasern verstärkten, Kohlenstoff und eine Matrix aus Siliciumcarbid und elementarem Silicium enthaltenden Verbundwerkstoffs mit hoher Bruchdehnung aus Kohlenstoffendlos- oder Kurzfasern enthaltenden Prepregs, gekennzeichnet durch die folgenden, nacheinander durchzuführenden Verfahrensschritte:
 - a. Zusammenpressen von mindestens zwei Lagen von aus hochfesten Graphitfasern und Kunstarz bestehenden Prepregs und Aushärten des durch das Zusammenpressen erhaltenen Körpers,
 - b. Carbonisieren des nach Verfahrensschritt a. erhaltenen Körpers,
 - c. Imprägnieren des nach Verfahrensschritt b. erhaltenen, porösen Körpers mit einem carbonisierbaren Imprägniermittel und danach Carbonisieren des imprägnierten Körpers,
 - d. Graphitieren des nach Verfahrensschritt c. erhaltenen Körpers,
 - e. Zerkleinern des nach Verfahrensschritt d. erhaltenen, graphitisierten Körpers,
 - f. Mischen von mindestens einem Teil des nach Verfahrensschritt e. erhaltenen Mahlgutes mit einem kohlenstoffhaltigen Binder aus der Gruppe Kunstarze, Pech, Gemische aus Kunstarzen und Pechen,
 - g. Formpressen und Härteln der nach Verfahrensschritt f. erhaltenen Mischung,
 - h. Carbonisieren der nach Verfahrensschritt g. erhaltenen Formkörper,
 - i. Infiltrieren der nach Verfahrensschritt h. erhaltenen porösen Körper mit flüssigem Silicium bei gleichzeitigem Umsetzen der Kohlenstoffmatrix des Körpers zu Siliciumcarbid unter Erhalt der in dem Körper vorhandenen Graphitkurzfasern.
6. Verfahren nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensschritt a. Prepregabfälle verwendet werden.
7. Verfahren nach Patentanspruch 5. oder 6., dadurch gekennzeichnet, daß die Prepregs in Verfahrensschritt a. nur übereinandergelegt werden und in diesem Verfahrensschritt kein gesonderter Härtungsschritt durchgeführt wird und daß die Prepregs beim Aufheizen während des Verfahrensschrittes b. ausgehärtet werden.
8. Verfahren nach einem der Patentansprüche 5. bis 7., dadurch gekennzeichnet, daß der aus Imprägnieren und nachfolgendes Carbonisieren bestehende Verfahrensteil c. bis zu drei mal nacheinander durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Patentanspruch 8., dadurch gekennzeichnet, daß als carbonisierbares Imprägniermittel ein Kunstarz oder ein Pech verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der Patentansprüche 5. bis 9., dadurch gekennzeichnet, daß das Graphitieren gemäß Verfahrensschritt d. im Temperaturbereich von 1800 bis 2200°C durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Patentansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensschritt e. durch einen Mahlvorgang zerkleinert wird.
12. Verfahren nach Patentanspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein schonendes Mahlverfahren angewandt wird, bei dem möglichst lange Faserfragmente erhalten werden.
13. Verfahren nach einem der Patentansprüche 5 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensschritt f. als Binder eine Mischung aus einem Kunstarz mit einem Festpech aus der Gruppe Steinkohlenteerpoch, Petrolpech, Mesophasenpech mit einer Korngröße von 1 bis 60 µm und mit einem Erweichungspunkt von 150 bis 250°C verwendet wird.
14. Verfahren nach einem der Patentansprüche 5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Carbonisieren gemäß Verfahrensschritt h. in einer solchen Weise durchgeführt wird, daß aus dem in Verfahrensschritt f. eingebrachten Binder eine hohe Koksausbeute resultiert.
15. Verfahren nach einem der Patentansprüche 5 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß bei Durchführung des Verfahrensschrittes i. eine Temperatur von 1750°C nicht überschritten wird.
16. Verfahren nach Patentanspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Silizieren unter Vakuum durchgeführt wird.